

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

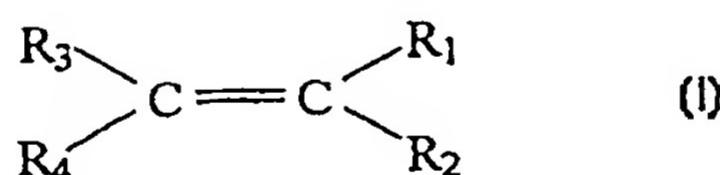
| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|-----------------------------------|----|---|----|--------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidschan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauretanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | | | PT | Portugal | | |
| CN | China | KR | Republik Korea | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | KZ | Kasachstan | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LC | St. Lucia | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LI | Liechtenstein | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LK | Sri Lanka | SG | Singapur | | |
| EE | Estland | LR | Liberia | | | | |

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | | |
|---|--|--|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08F 2/38, 220/18, 220/10, 293/00 | | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/37507 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Juni 2000 (29.06.00) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/10015 (22) Internationales Anmeldedatum: 16. Dezember 1999 (16.12.99) | | (74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter, Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE). | |
| (30) Prioritätsdaten: 198 58 708.2 18. Dezember 1998 (18.12.98) DE 199 09 803.4 5. März 1999 (05.03.99) DE | | (81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). | |
| (71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF COATINGS AG [DE/DE]; D-48165 Münster (DE). BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): BREMSER, Wolfgang [DE/DE]; Am Brook 10, D-48165 Münster (DE). STRICKMANN, Frank [DE/DE]; Südstrasse 25, D-48565 Steinfurt (DE). BENDIX, Maximilian [DE/DE]; Von-Steinfurtstrasse 20, D-59302 Oelde (DE). PAULUS, Wolfgang [DE/DE]; Pfannenstiel 68, D-55270 Ober-Olm (DE). RAETHER, Roman, Benedikt [DE/DE]; Albert-Schweitzer-Strasse 27, D-67117 Limburgerhof (DE). CHRISTIE, David [AU/DE]; Nietzschestrasse 11, D-68165 Mannheim (DE). | | Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> | |

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A POLYMER REACTION PRODUCT

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES POLYMEREN UMSETZUNGSPRODUKTS



(57) Abstract

A method for producing a reaction product (A) comprising the following step (i): (iv) a reaction mixture comprising at least one radically reactable monomer (a) is reacted in radical conditions in the presence of at least one radical initiator and a compound of formula (I), wherein R₁–R₄ represent independently from each other hydrogen, a respectively unsubstituted or substituted alkyl radical, a cycloalkyl radical, an aralkyl radical, an unsubstituted or substituted aromatic hydrocarbon radical, under the proviso that at least two from R₁–R₄ represent an unsubstituted or substituted aromatic hydrocarbon radical.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung eines Umsetzungsprodukts (A), das die folgende Stufe (i) umfaßt: (iv) Reaktion unter radikalischen Bedingungen eines Reaktionsgemischs, umfassend mindestens ein radikalisch umsetzbares Monomer (a) in Gegenwart mindestens eines radikalischen Initiators sowie einer Verbindung der Formel (I), wobei R₁ bis R₄ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, einen jeweils unsubstituierten oder substituierten Alkylrest, Cycloalkylrest, Aralkylrest, einen unsubstituierten oder einen substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellen, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der R₁ bis R₄ einen unsubstituierten oder einen substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellen, in wässriger Phase.

5 **Verfahren zur Herstellung eines polymeren Umsetzungsprodukts**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Umsetzungsprodukts (A) durch Reaktion unter radikalischen Bedingungen mindestens eines radikalisch umsetzbaren Monomers (a) in Gegenwart 10 mindestens eines radikalischen Initiators sowie einer Verbindung (I), wie nachstehend definiert, in wäßriger Phase, dieses Umsetzungsprodukt an sich, ein Verfahren zur Herstellung eines Polymers unter Verwendung dieses Umsetzungsprodukts, sowie deren Verwendung in Polymerdispersionen.

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem technischen Gebiet der radikalischen 15 Polymerisation, die Merkmale aufweist, die typisch für ein lebendes Polymerisationssystem sind, wobei das erfindungsgemäße Verfahren prinzipiell in der Lage ist, Umsetzungsprodukte bzw. Polymere bereit zu stellen, die eine enge Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n) aufweisen können. Darüber hinaus können durch entsprechende Auswahl an Monomeren und ggf. aufeinanderfolgende 20 Zugabe von verschiedenen Monomeren sowohl unverzweigte als auch verzweigte Homo- und Copolymeren sowie Blockcopolymere hergestellt werden. Dabei betrifft die vorliegende Erfindung neben den Polymeren an sich auch ein in einer ersten Stufe erhaltenes Umsetzungsprodukt.

Seit einigen Jahren besteht ein starkes Interesse an Verfahren bzw. 25 Verfahrenskonzepten, die sich zur Herstellung einer Vielzahl von Polymeren eignen und es ermöglichen, derartige Polymere mit vorbestimmter Struktur, Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung bereit zu stellen.

So beschreibt die WO 98/01478 ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren, bei dem das umzusetzende Monomer, das insbesondere unter Vinylmonomeren 30 und ungesättigte Gruppen aufweisenden Säurederivaten, wie z.B. Anhydride,

- 2 -

Ester und Imide der (Meth)acrylsäure ausgewählt wird, in Gegenwart eines radikalischen Starters und einer Thiocarbonylthio-Verbindung als Kettenübertragungsmittel umgesetzt wird.

Die WO 92/13903 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit einem niedrigen Molekulargewicht durch Radikalkettenpolymerisation von einem oder mehreren Monomeren in Gegenwart eines Gruppenübertragungsmittels, wie darin definiert, das eine C-S-Doppelbindung aufweist. Ausweislich dieser Druckschrift wirken die dort beschriebenen, eine C-S-Doppelbindung aufweisenden Verbindungen nicht nur als Kettenübertragungsmittel, sondern auch als Wachstumsregler, so daß es gemäß dieser Druckschrift lediglich möglich ist, in Gegenwart dieser Verbindung Polymere mit niedrigem Molekulargewicht herzustellen.

Ein Verfahren zur Radikalkettenpolymerisation ungesättigter Monomere in wäßrigem Medium und in Anwesenheit eines Makromonomers mit einer $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{X})=\text{CH}_2$ -Endgruppe, in der X wie darin definiert ist, wird in der WO 93/22351 beschrieben. Ausweislich der Beispiele dieser Anmeldung werden dort jeweils verschiedene (Meth)acrylate bzw. (Meth)acrylsäure und ggf. Monomere wie Styrol unter Emulsions- oder Suspensionspolymerisations-Bedingungen umgesetzt.

Die WO 93/22355 betrifft ein Verfahren zur Herstellung vernetzbarer Polymere unter Verwendung eines Makromonomers wie in der WO 93/22351 beschrieben.

Die WO 96/15157 beschreibt ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit vergleichsweise enger Molekulargewichtsverteilung, in dem ein Vinylmonomer, wie darin definiert, mit einem ebenfalls Vinyl-terminierten Makromonomer in Anwesenheit eines radikalischen Initiators umgesetzt wird.

Ferner betrifft die WO 98/37104 die Herstellung von bzgl. des Molekulargewichts kontrollierten Polymeren, u.a. solchen auf Acrylat-Basis, durch radikalische Polymerisation von entsprechenden Monomeren unter Verwendung eines darin näher definierten Kettenübertragungsmittels mit einer C-C-Doppelbindung und

- 3 -

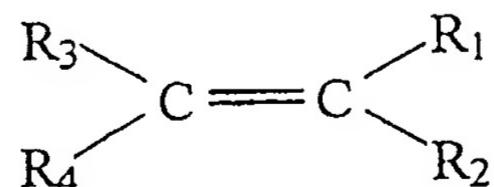
Resten, die diese Doppelbindung bzgl. der radikalischen Anlagerung von Monomeren aktivieren.

Eine Radikalkettenpolymerisation bzw. -copolymerisation mit einem ω -ungesättigten Oligo(methylmethacrylat) mit Ethylacrylat, Styrol, Methylmethacrylat, Acrylnitril und Vinylacetat als Copolymere wird in einem wissenschaftlichen Artikel in J. Macromol. scl.-chem., A 23 (7), 839-852 (1986) beschrieben.

In Anbetracht dieses Standes der Technik lag die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein neues Verfahren zur Herstellung eines ebenfalls u.a. als Makroinitiator verwendbaren Umsetzungsprodukts bereit zu stellen, das zum einen selbst als Emulgator oder Dispergator anwendbar ist und mit dessen Hilfe auch weitere radikalisch homo- oder copolymerisierbare Monomere umgesetzt werden können, um zu weiteren, gegebenenfalls anders zusammengesetzten Polymeren zu gelangen. Ferner lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine gezielte Einstellung von Eigenschaften von Polymeren und dadurch eine vielseitige Einsatzmöglichkeit solcher Polymere, die erhältlich sind durch einfache radikalische Polymerisation, zu ermöglichen, insbesondere durch Herstellung von Blockstrukturen mittels radikalischer Polymerisation bereitzustellen.

Diese und weitere Aufgaben werden durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Umsetzungsprodukts (A), das die folgende Stufe (i) umfaßt:

(i) Reaktion unter radikalischen Bedingungen eines Reaktionsgemisches, umfassend mindestens ein radikalisch umsetzbares Monomer (a) in Gegenwart mindestens eines radikalischen Initiators sowie einer 25 Verbindung (I), der Formel



- 4 -

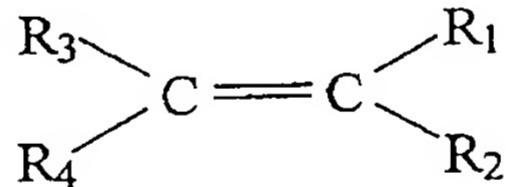
wobei R₁ bis R₄ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, einen jeweils unsubstituierten oder substituierten Alkylrest, Cycloalkylrest, Aralkylrest, einen unsubstituierten oder einen substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellen, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der R₁ bis R₄ einen unsubstituierten oder einen substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellen,

5 in wäßriger Phase,

gelöst.

10 Ferner betrifft die Erfindung ein Umsetzungsprodukt (A), das mittels eines Verfahrens umfassend die folgende Stufe (i) herstellbar ist:

15 (i) Reaktion unter radikalischen Bedingungen eines Reaktionsgemischs, umfassend mindestens ein radikalisch umsetzbaren Monomers (a) in Gegenwart mindestens eines radikalischen Initiators sowie einer Verbindung (I), der Formel



wobei R₁ bis R₄ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, einen jeweils unsubstituierten oder substituierten Alkylrest, Cycloalkylrest, Aralkylrest, einen unsubstituierten oder einen substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellen, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der R₁ bis R₄ einen unsubstituierten oder einen substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellen,

20 25 in wäßriger Phase.

- 5 -

Im Rahmen des obigen erfindungsgemäßen Verfahrens können alle radikalisch umsetzbaren, Monomere als Monomer (a) eingesetzt werden. Vorzugsweise werden als Monomer (a) solche radikalisch homo- oder copolymerisierbaren Verbindungen eingesetzt, die eine hydrophile Gruppe, wie z.B. eine Carboxylgruppe umfassen. Weiter bevorzugt handelt es sich bei den Monomeren (a) um hydrophile, radikalisch homo- oder copolymerisierbare Monomere, d.h. um Monomere, deren Löslichkeit in Wasser höher als die von Styrol ist. Selbstverständlich können auch Gemische verschiedener hydrophiler Monomere, sowie Gemische aus mindestens einem hydrophilen Monomer und mindestens einem hydrophoben Monomer im Reaktionsgemisch gemäß Stufe (i) vorhanden sein. Im einzelnen sind als Monomere (a) zu nennen:

Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat (alle Isomere), Butylmethacrylat (alle Isomere), 2-Ethylhexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Methacrylsäure, Benzylmethacrylat, Phenylmethacrylat, Methacrylnitril, alpha-Methylstyrol, Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat (alle Isomere), Butylacrylat (alle Isomere), 2-Ethylhexylacrylat, Isobornylacrylat, Acrylsäure, Benzylacrylat, Phenylacrylat, Acrylnitril, Styrol, funktionalisierte Methacrylate; Acrylsäuren und Styrole, ausgewählt unter Glycidylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat (alle Isomere), Hydroxybutylmethacrylat (alle Isomere), Diethylaminoethylmethacrylat, Triethylenglycolmethacrylat, Itaconanhydrid, Itaconsäure, Glycidylacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat (alle Isomere), Hydroxybutylacrylat (alle Isomere), Diethylaminoethylacrylat, Triethylenglycolacrylat, Methacrylamid, N-tert.-Butylmethacrylamid, N-n-Butylmethacrylamid, N-Methylol-methacrylamid, N-Ethylolmethacrylamid, N-tert-Butylacrylamid, N-Butylacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Ethylolacrylamid, Vinylbenzoësäure (alle Isomere), Diethylaminostyrol (alle Isomere), alpha-Methylvinylbenzoësäure (alle Isomere), Diethylamino-alpha-methylstyrol (alle Isomere), para-methylstyrol, p-Vinylbenzolsulfonsäure, Trimethoxysilylpropylmethacrylat, Triethoxysilylpropylmethacrylat, Tributoxysilylpropylmethacrylat, Diethoxy-methylsilylpropylmethacrylat, Dibutoxymethylsilylpropylmethacrylat, Diisopro-

- 6 -

- poxymethylsilylpropylmethacrylat, Dimethoxysilylpropylmethacrylat,
 Diethoxysilylpropylmethacrylat, Dibutoxysilylpropylmethacrylat,
 Diisopropoxysilylpropylmethacrylat, Trimethoxysilylpropylacrylat,
 Triethoxysilylpropylacrylat, Tributoxysilylpropylacrylat, Dimethoxymethylsilyl-
 propylacrylat, Diethoxymethylsilylpropylacrylat, Dibutoxymethylsilyl-
 propylacrylat, Diisopropoxymethylsilylpropylacrylat, Dimethoxysilyl-
 propylacrylat, Diethoxysilylpropylacrylat, Dibutoxysilylpropyl-acrylat, Diisopro-
 poxysilylpropylacrylat, Vinylacetat und Vinylbutyrat, Vinylchlorid, Vinylfluorid,
 Vinylbromid, sowie Gemische vorstehend genannter Monomere.
 Vorzugsweise finden als ein erstes Monomer (a') Acryl- oder Methacrylsäure, ein
 C₁- bis C₄-Alkyl- oder -Hydroxyalkylacrylat oder -methacrylat, Vinylacetat, ein
 substituiertes oder unsubstituiertes Vinylpyrrolidon, ein Gemisch aus zwei oder
 mehr davon, oder ein Gemisch aus diesem ersten Monomer (a') mit mindestens
 einem weiteren radikalisch homo- oder copolymerisierbaren Monomer (a)
 Verwendung.
 Weiterhin wird erfindungsgemäß bei der Herstellung des Umsetzungsprodukts
 (A) eine Verbindung (I) der Formel
- $$\begin{array}{c}
 R_3 \quad & & R_1 \\
 & \diagdown \quad \diagup & \\
 & C = C & \\
 R_4 \quad & & R_2
 \end{array}$$
- verwendet, wobei R₁ bis R₄ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, einen
 jeweils unsubstituierten oder substituierten Alkylrest, Cycloalkylrest, Aralkylrest,
 einen unsubstituierten oder substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest
 darstellen, wobei es erfindungsgemäß erforderlich ist, daß mindestens zwei der R₁
 bis R₄ einen unsubstituierten oder substituierten aromatischen
 Kohlenwasserstoffrest darstellen.
 Auch hier sind prinzipiell alle Verbindungen der o.g. Formel erfindungsgemäß
 einsetzbar. Vorzugsweise werden als Verbindung (I) Diphenylethylen,
 Dinaphthalinethylen, 4,4-Vinylidenbis(N,N'-dimethylanilin), 4,4-

- 7 -

Vinylidenbis(amino-benzol), cis-, trans-Stilben oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, weiter bevorzugt Diphenylethylen eingesetzt. Weiterhin können substituierte Diphenylethylen, die entweder an einem oder beiden aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit elektronenziehenden oder elektronenschiebenden Substituenten, wie z.B. tert.-Butyl-, Benzyl- oder CN-Gruppen substituiert sind, oder ein Alkoxydiphenylethylen, wie z.B. Methoxy-, Ethoxy- oder tert.-Butyloxydiphenylethylen, analoge Thio- oder Aminverbindungen, eingesetzt werden.

Darüber hinaus wird das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart mindestens eines radikalischen Initiators durchgeführt, wobei hier oxidierende radikalische Initiatoren bevorzugt sind. Vorzugsweise sollte der Initiator wasserlöslich sein. Im allgemeinen können jedoch alle bei der Radikalkettenpolymerisation herkömmlicherweise verwendeten Azo- und/oder Peroxo-Verbindungen eingesetzt werden. Geeignete Initiatoren sind in der WO 98/01478 auf S. 10, Z. 17-34 beschrieben, die diesbezüglich volumnäßig in den Kontext der vorliegenden Anmeldung aufgenommen wird. Vorzugsweise werden oxidierende radikalische Initiatoren, wie z.B. Kalium-, Natrium- und Ammoniumperoxodisulfat, oder eine Kombination eines herkömmlichen, d.h. eines nicht oxidierenden Initiators mit H_2O_2 , eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine vergleichsweise große Menge an radikalischem Initiator zugegeben, wobei der Anteil an radikalischem Initiator am Reaktionsgemisch vorzugsweise 0,5 bis 50 Gew.-%, weiter bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Monomers (a) und des Initiators, beträgt. Vorzugsweise beträgt das Verhältnis Initiator zu Verbindung (I) 3:1 bis 1:3, weiter bevorzugt 2:1 bis 1:2, und insbesondere 1,5:1 bis 1:1,5.

Die oben beschriebene Reaktion gemäß Stufe (i) wird in wässriger Phase, wobei hier Wasser oder Gemische von Wasser mit wassermischbaren Lösungsmitteln, wie z.B. THF und Ethanol bevorzugt sind, durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich die Umsetzung in Gegenwart eines Gemisches aus Wasser und einem

- 8 -

nicht mit Wasser mischbaren Lösungsmittel, z.B. einem aromatischen Lösungsmittel wie Toluol, durchzuführen.

In einer weiteren Ausführungsform wird die obige Reaktion gemäß Stufe (i) in Gegenwart mindestens einer Base durchgeführt. Dabei sind als niedermolekulare 5 Basen prinzipiell alle niedermolekularen Basen zu verwenden, wobei NaOH, KOH, Ammoniak, Diethanolamin, Triethanolamin, Mono-, Di-, oder Triethylamin, Dimethylethanamin, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon bevorzugt und Ammoniak und Di- und Triethanolamin besonders bevorzugt sind.

Die Reaktion gemäß Stufe (i) wird im allgemeinen bei Temperaturen oberhalb 10 Raumtemperatur und unterhalb der Zersetzungstemperatur der Monomeren durchgeführt, wobei vorzugsweise ein Temperaturbereich von 50 bis 150 °C, weiter bevorzugt 70 bis 120 °C und insbesondere 80 bis 110 °C gewählt wird.

Obwohl bzgl. der Molekulargewichtsverteilung keinerlei Beschränkungen existieren, kann in der Reaktion gemäß (i) ein Umsetzungsprodukt erhalten werden, das eine Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n gemessen mit Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polystyrol als Standard von ≤ 4 , vorzugsweise ≤ 3 , weiter bevorzugt ≤ 2 , insbesondere $\leq 1,5$ und in einzelnen Fällen auch $\leq 1,3$ besitzt. Die Molekulargewichte des Umsetzungsprodukts (A) sind durch die Wahl der Verhältnisse Monomere (a) zu 15 Verbindungen (I) zu radikalischem Initiator in weiten Grenzen steuerbar. Dabei bestimmt insbesondere der Gehalt an Verbindung (I) das Molekulargewicht, und zwar derart, daß je größer der Anteil an Verbindung (I) ist, desto geringer das 20 erhaltene Molekulargewicht.

Die Umsetzung gemäß Stufe (i) kann auch in Gegenwart einer oberflächenaktiven 25 Substanz durchgeführt werden.

Das in der Reaktion gemäß (i) erhaltene Umsetzungsprodukt, das in der Regel in Form eines wässrigen Gemisches anfällt, kann dabei direkt als Dispersion weiter verarbeitet werden, oder aber als Makroinitiator für die weitere Umsetzung gemäß Stufe (ii), wie weiter unten hierin definiert, eingesetzt werden. Ferner ist es

- 9 -

möglich, das Umsetzungsprodukt gemäß Stufe (i) als Feststoff zu isolieren und dann weiter umzusetzen oder einer Anwendung zuzuführen.

Dabei kann in der Umsetzung gemäß Stufe (ii) mindestens ein frei wählbares, radikalisch homo- oder copolymerisierbares Monomer (b) umgesetzt werden.

5 Dabei kann Monomer (b) gleich oder verschieden sein vom in der Stufe (i) eingesetzten Monomer (a). Die Auswahl des Monomers (b) erfolgt prinzipiell nach der gewünschten Struktur des in Stufe (ii) hergestellten Polymers und damit in Abhängigkeit von der angestrebten Verwendung dieses Polymers.

10 Im einzelnen sind folgenden, vorzugsweise einzusetzende Monomere (b) zu nennen:

Monomere (b) werden vorzugsweise ausgewählt unter monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₁₀-Monocarbonsäuren, deren Alkalimetallsalzen und/oder Ammoniumsalzen, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethylacrylsäure,

15 Ethylacrylsäure, Allylessigsäure oder Vinylessigsäure, weiterhin monoethylenisch ungesättigte C₄- bis C₈-Dicarbonsäuren, deren Halbester, Anhydride, Alkalimetallsalze und/oder Ammoniumsalze, beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Methylenmalonsäure, Citraconsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid oder Methylmalonsäureanhydrid;

20 weiterhin Sulfonsäuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere, beispielsweise Allylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, 2-Acyl-amido-2-methylpropan-sulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Acrylsäure-3-sulfopropylester oder Methacrylsäure-3-sulfopropylester, weiterhin

25 Phosphonsäuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere, beispielsweise Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure oder Acrylamidoethyl-

beispielsweise propanphosphonsäure, C₁- bis C₂₀-Alkyl- und Hydroxialkylester von monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₁₀-Monocarbonsäuren oder C₄- bis C₈-Dicarbonsäuren, beispielsweise Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, Stearylacrylat, Maleinsäurediethylester, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropyl-acrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat oder Hydroxypropyl-

30

methacrylat, weiterhin (Meth)Acrylester von alkoxylierten C₁- bis C₁₈-Alkoholen, die mit 2 bis 50 mol Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Mischungen hiervon umgesetzt sind; weiterhin Amide und N-substituierte Amide von monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₁₀-Monocarbonsäuren oder C₄- bis C₈-Dicarbonsäuren, beispielsweise Acrylamid, N-Alkylacrylamide oder N,N-Dialkylacrylamide mit jeweils 1 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe wie N-Methacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid oder N-Octadecylacrylamid, Maleinsäuremonomethylhexylamid, Maleinsäuremonodecylamid, Diethylaminopropylmethacrylamid oder 5 Acrylamidoglykolsäure; weiterhin Alkylamidoalkyl(meth)acrylate, beispielsweise Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Ethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat oder Dimethylaminopropylmethacrylat, weiterhin Vinylester wie Vinylformiat, Vinylacetat oder Vinylpropionat, wobei diese nach 10 der Polymerisation auch verseift vorliegen können; weiterhin N-Vinylverbindungen, beispielsweise N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylprolactam, N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, 1-Vinylimidazol oder 1-Vinyl-2-methylimidazol; weiterhin Vinylether von C₁- bis C₁₈-Alkoholen, Vinylether von alkoxylierten C₁- bis C₁₈-Alkoholen und Vinylether von Polyalkylenoxiden wie 15 Polyethylenoxid, Polypropylenoxid oder Polybutylenoxid, Styrol oder dessen Derivate wie alpha-Methylstyrol, Inden, Dicyclopentadien; Monomere, die Amino- oder Iminogruppen aufweisen wie Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminopropylmethacrylamid oder Allylamin, Monomere, die quaternäre Ammoniumgruppen tragen, z.B. vorliegend 20 als Salze wie sie durch Umsetzung der basischen Aminofunktionen mit Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Ameisensäure oder Essigsäure erhalten werden, oder in quaternisierter Form (Beispiele geeigneter Quaternisierungsmittel sind Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid), wie z.B. Dimethylaminoethylacrylat- 25 hydrochlorid, Diallyldimethylammoniumchlorid, Dimethylaminoethylacrylat-methylchlorid, Dimethylaminoethylaminopropylmethacrylamid-methosulfat, 30

- 11 -

Vinylpyridiniumsalze oder 1-Vinylimidazoliumsalze; Monomere, bei denen die Aminogruppen und/oder Ammoniumgruppen erst nach der Polymerisation und anschließender Hydrolyse freigesetzt werden, wie beispielsweise N-Vinylformamid oder N-Vinylacetamid.

- 5 Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung eines Polymers (B), das umfaßt:

Umsetzung des in Stufe (i) erhaltenen Umsetzungsprodukts (A) unter radikalischen Bedingungen in Gegenwart mindestens einem radikalisch homo- oder copolymerisierbaren Monomer (b).

- 10 Die Umsetzung gemäß Stufe (ii) wird prinzipiell nach den üblichen Bedingungen für eine radikalische Polymerisation durchgeführt, wobei geeignete Lösungsmittel anwesend sein können.

Dabei können die Stufen (i) und (ii) im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens sowohl räumlich als auch zeitlich getrennt voneinander durchgeführt werden, wobei dann selbstverständlich zunächst Stufe (i) und anschließend Stufe (ii) durchgeführt wird. Darüber hinaus können jedoch die Stufen (i) und (ii) auch in einem Reaktor nacheinander, d.h. zunächst wird die Verbindung der Formel (I) mit mindestens einem Monomer (a) vollständig oder teilweise in Abhängigkeit von der gewünschten Anwendung bzw. der gewünschten Eigenschaften, umgesetzt und anschließend mindestens ein Monomer (b) zugegeben und radikalisch polymerisiert oder aber von Anfang an ein Monomerengemisch umfassend mindestens ein Monomer (a) und mindestens ein Monomer (b) eingesetzt und mit der Verbindung (I) zur Reaktion gebracht. Dabei wird angenommen, daß die Verbindung (I) zunächst mit dem mindestens einen Monomeren (a) reagiert und anschließend das daraus gebildete Umsetzungsprodukt (A) oberhalb eines bestimmten Molekulargewichts auch mit dem Monomeren (b) reagiert.

Je nach Reaktionsführung ist es dabei erfindungsgemäß möglich, an den Endgruppen funktionalisierte Polymere, Block- oder Multiblock- sowie

- 12 -

Gradienten(Co)Polymere, sternförmige Polymere, Ppropf-Copolymere und verzweigte (Co)Polymere herzustellen.

Wie sich aus obigem ergibt, betrifft die vorliegende Erfindung auch das Polymer (B) an sich, das durch das oben definierte Verfahren herstellbar ist. Dabei wird die erfindungsgemäß Umsetzung vorzugsweise so durchgeführt, daß ein Polymer (B) erhalten wird, das Blockstruktur aufweist. Dabei ist es erfindungsgemäß zum ersten Mal möglich, in einfacher Weise unter Verwendung einer einfach zugänglichen Verbindung (I) Blockcopolymere bereitzustellen, die z.B. einen hydrophilen Block, wie z.B. einen (Meth)acrylsäure- oder einen C₁₋₄-Alkyl(meth)acrylat-Block und eine weiteren, vorzugsweise hydrophoben Polymer-Block, wie z.B. einen Block auf der Basis von vinylaromatischen Monomeren, wie z.B. Styrol oder substituierten Styrolen, sowie nicht-aromatischen Vinylverbindungen, wie z.B. Vinylacetat, sowie höhere (> C₄) Alkyl(meth)acrylate aufweisen.

Ferner sind erfindungsgemäß auch Polymere der folgenden Struktur herstellbar:
Poly((meth)acrylsäure-stat-(meth)acrylat-b-(styrol-stat-(meth)acrylat)), wobei der Begriff „(meth)acrylat“, Alkylester der Methacrylsäure und Acrylsäure bezeichnet.

Im einzelnen sind die folgenden, neuen Blockcopolymere zu nennen:
Poly(acrylsäure-b-styrol), Poly(methylmethacrylat-b-styrol), Poly(methacrylsäure-b-hydroxyethylacrylat), Poly(methacrylsäuremethylester-b-N-vinylpyrrolidon), Poly(methacrylsäuremethylester-b-N-vinylformamid), Poly(methacrylsäuremethylester-b-hydroxyethylacrylat), Poly(methacrylsäuremethylester-b-(styrol-stat-acrylnitril)), Poly(n-butylacrylat-b-styrol-b-n-butylacrylat), Poly(methylmethacrylat-b-styrol-b-methylmethacrylat-b-styrol), Poly(n-butylacrylat-b-styrol-b-n-butylacrylat-b-styrol).

Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung auch ein wässriges Gemisch, umfassend das erfindungsgemäß Umsetzungsprodukt (A), das erfindungsgemäß Polymer (B) oder eine Kombination aus zwei oder mehr davon.

- 13 -

Insbesondere lässt sich das wässrige Gemisch, das das Umsetzungsprodukt (A) enthält, als Primärdispersion verwenden. Das Umsetzungsprodukt (A) bzw. das Polymer (B) oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon werden können entsprechend dem Einsatzgebiet in hierfür geeigneter Form, insbesondere in
5 Polymerdispersionen, verwendet werden.

Im folgenden soll die vorliegende Erfindung nunmehr anhand einiger Beispiele erläutert werden.

Beispiel 1

10 Synthese von Poly(acrylsäure-b-styrol)

224 g Wasser und 15,4 g 25%-iger Ammoniak wurden auf 90 °C erhitzt. Durch 2 Tropftrichter wurden dann innerhalb von 30 Minuten parallel 3 g 1,1-Diphenylethylen in 45 g Acrylsäure gelöst und 4,73 g Ammoniumperoxodisulfat in 22,4 g Wasser gelöst, zugetropft. Der Ansatz wurde insgesamt 4 Stunden auf 90
15 °C gehalten.

101 g dieses Ansatzes wurde mit 25 g Wasser, 40 ml 25%-iger Ammoniak-Lösung und 38 g Styrol versetzt und anschließend 13 Stunden bei 90 °C gehalten.

Man erhielt ein weißes wasserquellbares Polymer.

20 Beispiel 2

Synthese von Poly(methylmethacrylat-b-styrol)

125 g 25%-iger Ammoniak-Lösung in 125 g Wasser wurden vorgelegt und das Ölbad auf 90 °C gehalten. Durch 2 Tropftrichter wurden dann innerhalb von 60 Minuten parallel 6 g 1,1-Diphenylethylen in 125 g Methylmethacrylat gelöst und
25 4,73 g Ammoniumperoxodisulfat in 22,4 g Wasser gelöst, zugetropft. Anschließend wurden noch einmal 4,73 g Ammoniumperoxodisulfat in 22,4 g

- 14 -

Wasser gelöst, innerhalb einer Stunde zugetropft. Der Ansatz wurde dann noch eine weiter Stunde bei 90 °C gehalten.

Zu diesem Ansatz wurden noch 65 g Styrol gegeben und die Ölbadtemperatur auf 100 °C erhöht. Nach 4 Stunden erhielt man ein weißes wasserquellbares Polymer mit $M_w=15.000$ g/mol und einer Polydispersität von 1,5. Durch Elektronenmikroskopie wurde die Blockstruktur nachgewiesen.

Beispiel 3

Synthese von Poly(methacrylsäure-b-hydroxyethylacrylat)

10 112 g Wasser und 112 g 25%-iger Ammoniak-Lösung wurden vorgelegt und auf 90 °C erhitzt. Anschließend wurden 9,46 g Ammoniumperoxodisulfat in 45 g Wasser gelöst innerhalb von 30 Minuten und 6 g 1,1-Diphenylethylen in 107,5 g Methacrylsäure gelöst schnell zugetropft.

Anschließend wurden noch einmal 9,46 g Ammoniumperoxodisulfat in 45 g Wasser gelöst innerhalb von 30 Minuten zugetropft.

Nach der Zugabe wurde der Ansatz noch 5 Stunden bei 90 °C gehalten.

Anschließend wurde 1 mol Hydroxyethylacrylat zugegeben und der Ansatz 5 Stunden bei 85 °C gehalten.

Man erhielt ein wasserlösliches Polymer.

20

Beispiel 4

Synthese von Poly(methacrylsäuremethylester-b-N-vinylpyrrolidon)

360 g Wasser wurden vorgelegt und auf 90 °C gehalten. Anschließend wurden parallel 10 g 1,1-Diphenylethylen gelöst und in 200 g Methacrylsäuremethylester, 25 und 10,3 g Ammoniumperoxodisulfat gelöst in 100 g Wasser innerhalb von 60 Minuten und 9,2 g 25%-ige Ammoniak-Lösung in 100 g Wasser gelöst innerhalb

- 15 -

von 90 Minuten zugetropft. Der Ansatz wurde anschließend noch 3 Stunden bei 90 °C gehalten.

Danach wurden zu 100 g der oben beschriebenen Dispersion 20,4 g N-Vinylpyrrolidon gegeben und der Ansatz 6 Stunden bei 75 °C gehalten.

5

Beispiel 5

Synthese von Poly(methacrylsäuremethylester-b-N-vinylformamid)

360 g Wasser wurden vorgelegt und auf 90 °C gehalten. Anschließend wurden parallel 10 g 1,1-Diphenylethylen gelöst in 200 g Methacrylsäuremethylester, und 10 10,3 g Ammoniumperoxodisulfat gelöst in 100 g Wasser innerhalb von 60 Minuten und 9,2 g 25%-ige Ammoniak-Lösung in 100 g Wasser gelöst innerhalb von 90 Minuten zugetropft. Der Ansatz wurde anschließend noch 3 Stunden bei 90 °C gehalten.

Danach wurden zu 100 g der oben beschriebenen Dispersion 25 g N-Vinylformamid gegeben und der Ansatz 6 Stunden bei 75 °C gehalten.

Beispiel 6

Synthese von Poly(methacrylsäuremethylester-b-hydroxyethylacrylat)

360 g Wasser wurden vorgelegt und auf 90 °C gehalten. Anschließend wurden 20 parallel 10 g 1,1-Diphenylethylen gelöst in 200 g Methacrylsäuremethylester, und 10,3 g Ammoniumperoxodisulfat gelöst in 100 g Wasser innerhalb von 60 Minuten und 9,2 g 25%-ige Ammoniak-Lösung in 100 g Wasser gelöst innerhalb von 90 Minuten zugetropft. Der Ansatz wurde anschließend noch 3 Stunden bei 90 °C gehalten.

25 Danach wurden zu 100 g der oben beschriebenen Dispersion 25 g Hydroxyethylacrylat gegeben und der Ansatz 6 Stunden bei 75 °C gehalten.

- 16 -

Beispiel 7

Synthese von Poly(methacrylsäuremethylester-b-(styrol-stat-acrylnitril))

360 g Wasser wurden vorgelegt und auf 90 °C gehalten. Anschließend wurden parallel 10 g 1,1-Diphenylethylen gelöst in 200 g Methacrylsäuremethylester, und 5 10,3 g Ammoniumperoxodisulfat gelöst in 100 g Wasser innerhalb von 60 Minuten und 9,2 g 25%-ige Ammoniak-Lösung in 100 g Wasser gelöst innerhalb von 90 Minuten zugetropft. Der Ansatz wurde anschließend noch 3 Stunden bei 90 °C gehalten.

Danach wurden zu 100 g der oben beschriebenen Dispersion 17,2 g Styrol und 1 g 10 Acrylnitril zugegeben und der Ansatz 6 Stunden bei 75 °C gehalten.

Man erhielt ein Polymer mit $M_w = 7.100$ g/mol und einer Polydispersität von 2,7.

Beispiel 8

Synthese von Poly(n-butylacrylat-b-styrol-b-n-butylacrylat)

15 360 g Wasser wurde vorgelegt und das Ölbad auf 90 °C erhitzt. Durch 3 Tropftrichter wurden dann innerhalb von 180 Minuten parallel 11,1 g 1,1-Diphenylethylen in 256 g n-Butylacrylat gelöst und 10,7 g Natriumperoxodisulfat in 100 g Wasser gelöst, zugetropft und innerhalb von 120 Minuten 2,3 g Natriumhydroxid, gelöst in 100 g Wasser. Das Ölbad wurde insgesamt 6 Stunden 20 auf 90 °C gehalten.

Nach Abtrennen der wäßrigen Phase wurden zum verbleibenden Polymer 138 g Styrol zugegeben und das Ölbad 6 Stunden auf 115 °C gehalten.

Anschließend wurden 169 g n-Butylacrylat zugegeben und das Ölbad 6 Stunden auf 115 °C gehalten.

25 Man erhielt ein Polymer mit $M_w = 366.000$ g/mol und einer Polydispersität von 2,6.

Beispiel 9**Synthese von Poly(methylmethacrylat-b-styrol)**

- 180 g Wasser wurde vorgelegt und auf 90 °C gehalten. Dann wurden parallel aus
3 Tropftrichter 3 g cis-Stilben gelöst in 50 g Methylmethacrylat und 5 g 25%-ige
5 Ammoniak-Lösung gelöst in 50 g Wasser in 60 Minuten zugetropft und 5,1 g
Ammoniumperoxodisulfat gelöst in 50 g Wasser in 90 Minuten zugetropft.
Anschließend hielt man den Ansatz noch weitere 4,5 Stunden auf 90 °C. Man
erhielt ein Polymer mit $M_w = 54.200$ g/mol und einer Polydispersität von 2,4.
70 g der oben beschriebenen Polymerdispersion wurden auf 115 °C erhitzt und 50
g Styrol zudosiert. Der Ansatz wurde dann 6 Stunden bei 115 °C gehalten.
10 Man erhielt ein Polymer mit $M_w = 207.000$ g/mol und einer Polydispersität von
3,1.

Beispiel 10

- 15 **Synthese von Poly(methylmethacrylat-b-styrol)**
180 g Wasser wurde vorgelegt und auf 90 °C gehalten. Dann wurden parallel aus
3 Tropftrichter 3 g trans-Stilben gelöst in 50 g Methylmethacrylat und 5 g 25%-
ige Ammoniak-Lösung gelöst in 50 g Wasser in 60 Minuten zugetropft und 5,1 g
Ammoniumperoxodisulfat gelöst in 50 g Wasser in 90 Minuten zugetropft.
Anschließend hielt man den Ansatz noch weitere 4,5 Stunden auf 90 °C. Man
erhielt ein Polymer mit $M_w = 46.800$ g/mol und einer Polydispersität von 2,9.
70 g der oben beschriebenen Polymerdispersion wurden auf 115 °C erhitzt und 50
g Styrol zudosiert. Der Ansatz wurde dann 6 Stunden bei 115 °C gehalten.
20 Man erhielt ein Polymer mit $M_w = 207.000$ g/mol und einer Polydispersität von
4,2.

- 18 -

Beispiel 11

Synthese von Polymethacrylsäuremethylester (nur 1. Stufe)

180 g Wasser wurde vorgelegt und auf 90 °C gehalten. Dann wurden parallel aus
3 Tropftrichter 5 g 4,4-Vinylidenbis(N,N-dimethylanilin) gelöst in 100 g
5 Methacrylsäuremethylester und 4,6 g 25%-ige Ammoniak-Lösung gelöst in 100 g
Wasser innerhalb von 60 Minuten zugetropft und 5,1 g Ammoniumperoxodisulfat
gelöst in 100 g Wasser innerhalb von 90 Minuten zugetropft.

Den Ansatz wurde weitere 4 Stunden auf 90 °C gehalten.

Man erhielt ein Polymer mit $M_w = 2.150 \text{ g/mol}$ und einer Polydispersität von 1,2.

10

Beispiel 12

In einem Reaktionsgefäß wurden 52,56 g VE-Wasser vorgelegt und auf 90 °C
aufgeheizt. Anschließend wurden bei einer konstanten Temperatur von 90 °C drei
separate Zuläufe parallel und gleichmäßig zudosiert. Zulauf 1 bestand aus 10,18 g
15 Acrylsäure, 18,35 g Methylmethacrylat und 1,49 g Diphenylethylen. Als Zulauf 2
wurden 9,9 g einer 25 Gew.-%-igen Ammoniak-Lösung zugegeben. Zulauf 3
bestand aus einer Lösung von 2,25 g Ammoniumperoxodisulfat in 5,25 g VE-
Wasser. Zuläufe I und II wurden innerhalb von 1 Stunde zudosiert, Zulauf III
20 wurde innerhalb von 1,25 Stunden zudosiert. Nach Beenden der Zugabe schloß
sich eine 4-stündige Nachpolymerisationsphase unter Kühlung an. Die erhaltene
micellare Lösung wies einen Festkörpergehalt von 33 Gew.-% auf.

Beispiel 13

Zunächst wurden 9,1 g des in Beispiel 12 hergestellten Produkts in 51,62 g VE-
25 Wasser vorgelegt und unter Rühren in einem Reaktor auf 90 °C erwärmt.
Anschließend wurde ein Zulauf, bestehend aus 16,19 g n-Butylmethacrylat, 14,21
g Styrol und 8,88 g Ethylhexylmethacrylat unter intensivem Rühren innerhalb

- 19 -

von 6 Stunden zudosiert. Die erhaltene Dispersion wies einen Festkörpergehalt von 42 Gew.-% auf.

Beispiel 14

5 In einem 5-kg Stahlreaktor wurden 906,0 g VE-Wasser vorgelegt und auf 90 °C aufgeheizt. Anschließend wurden bei einer konstanten Temperatur von 90 °C drei separate Zuläufe parallel und gleichmäßig innerhalb von 4 Stunden zudosiert. Zulauf I bestand aus 457,6 g Ethylacrylat, 215,3 g Acrylsäure und 20,2 g Diphenylethylen. Zulauf II war eine Lösung von 40,4 g Ammoniumperoxodisulfat
10 in 94,2 g VE-Wasser. Zulauf III war zusammengesetzt aus 133,2 g Dimethylethanolamin und 133,2 g VE-Wasser. Nach beendeter Zugabe schloß sich eine 2-stündige Nachpolymerisationsphase bei 90 °C an. Man erhielt eine leicht orange, klare Lösung, die einen pH-Wert von 5,2, eine Viskosität von 5,2 dPas, einen Feststoffgehalt (60 Minuten, bei 130 °C) von 40,3 % und eine
15 alkoholisch bestimmte Säurezahl von 246 mg KOH/g Substanz aufwies.

Beispiel 15

In einem 5-kg Stahlreaktor wurden 800,0 g der in Beispiel 14 hergestellten
20 wäßrigen Lösung vorgelegt und auf 90 °C erwärmt. Dazu wurde innerhalb von 30 Minuten eine Lösung bestehend aus 83,2 g Ethylacrylat, 67,2 g n-Butylacrylat, 80,0 g Styrol und 89,6 g Hydroxypropylmethacrylat dosiert und nach beendeter
25 Zugabe 5 Stunden bei 90 °C thermolysiert. Man erhielt eine leicht orange Lösung, die einen pH-Wert von 5,3, eine Viskosität von 8,4 dPas, einen Feststoffgehalt (60 Minuten, bei 130 °C) von 39,7 % und eine alkoholisch bestimmte Säurezahl von 133 mg KOH/g Substanz aufwies.

- 20 -

Beispiel 16

In einem 5-kg Stahlreaktor wurden 528,7 g VE-Wasser vorgelegt und auf 90 °C aufgeheizt. Anschließend wurden bei einer konstanten Temperatur von 90° drei separate Zuläufe parallel und gleichmäßig innerhalb von 4 Stunden zudosiert.

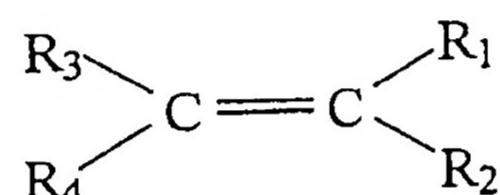
5 Zulauf I bestand aus 106,2 g MA-13, 378,1 g n-Butylmethacrylat, 159,3 g Styrol, 54,5 g Acrylsäure, 332,4 g Methylmethacrylat und 31,9 g Diphenylethylen. Zulauf II war eine Lösung von 42,5 g Ammoniumperoxodisulfat in 170 g VE-Wasser. Zulauf III enthielt 51,61 g Dimethylethanolamin. Nach beendeter Zugabe schloß sich eine 2-stündige Nachpolymerisationsphase bei 90 °C an. Nach dem 10 Abkühlen erhielt man eine weiße Dispersion, die einen pH-Wert von 5,5, einen Feststoffgehalt (60 Minuten, 130 °C) von 41 %, eine alkoholisch bestimmte Säurezahl von 58 mg KOH/g Substanz und eine Viskosität von 0,9 dPas (23 °C, Kegel/Platte) aufwies. Das Molekulargewicht wurde mittels GPC gegen Polystyrol als Standard bestimmt und betrug M_n 4406 g/mol, M_w 8603 g/mol, 15 Polydispersität 1,95.

MA-13: Methacrylsäureester 13.0 Röhm

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Umsetzungsprodukts (A), das die
 5 folgende Stufe (i) umfaßt:

(ii) Reaktion unter radikalischen Bedingungen eines Reaktions-
 10 gemischs, umfassend mindestens ein radikalisch umsetzbares
 Monomers (a) in Gegenwart mindestens eines radikalischen
 Initiators sowie einer Verbindung (I), der Formel



wobei R₁ bis R₄ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff,
 einen jeweils unsubstituierten oder substituierten Alkylrest,
 Cycloalkylrest, Aralkylrest, einen unsubstituierten oder einen
 15 substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellen,
 mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der R₁ bis R₄ einen
 unsubstituierten oder einen substituierten aromatischen
 Kohlenwasserstoffrest darstellen,
 in wäßriger Phase.

20 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Reaktion in Gegenwart mindestens
 einer Base durchgeführt wird.

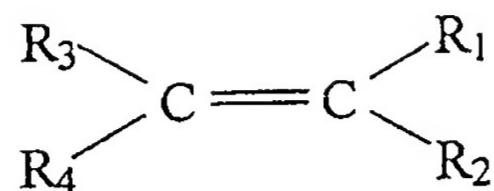
25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Verbindung (I)
 Diphenylethylen, ein Alkoxydiphenylethylen, Dinaphthalinethylen, 4,4-

- 22 -

Vinylidenbis(N,N-dimethylanilin), 4,4-Vinylidenbis(1-aminobenzol), cis-, trans-Stilben oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei als Monomer (a) ein hydrophiles Monomer, ein Gemisch umfassend mindestens zwei hydrophile Monomere oder ein Gemisch umfassend mindestens ein hydrophiles und mindestens ein hydrophobes Monomer eingesetzt wird.
5.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die niedermolekulare Base NaOH, KOH, Ammoniak, Diethanolamin, Triethanolamin, Mono-, Di-, oder Triethylamin, Dimethylethanolamin, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist.
10
6. Verfahren zur Herstellung eines Polymers (B), das umfaßt:
15
(iii) Umsetzung des in Stufe (i) erhaltenen Umsetzungsprodukts (A) unter radikalischen Bedingungen in Gegenwart von mindestens einem, radikalisch homo- oder copolymerisierbaren Monomer (b).
- 20 7. Umsetzungsprodukt (A), das mittels eines Verfahrens umfassend die folgende Stufe (i) herstellbar ist:
25
(i) Reaktion unter radikalischen Bedingungen eines Reaktionsgemischs, umfassend mindestens ein radikalisch umsetzbaren Monomers (a) in Gegenwart mindestens eines radikalischen Initiators sowie einer Verbindung (I), der Formel

- 23 -



wobei R₁ bis R₄ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, einen jeweils unsubstituierten oder substituierten Alkylrest, Cycloalkylrest, Aralkylrest, einen unsubstituierten oder einen substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellen, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der R₁ bis R₄ einen unsubstituierten oder einen substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellen,

5

in wässriger Phase.

10

8. Polymer B, das durch ein Verfahren umfassend die Stufe (ii) herstellbar ist:

15

(ii) Umsetzung des in Stufe (i) erhaltenen Umsetzungsprodukts (A) unter radikalischen Bedingungen in Gegenwart von mindestens einem, radikalisch homo- oder copolymerisierbaren Monomer (b).

20

9. Wässriges Gemisch umfassend ein Umsetzungsprodukt (A) gemäß Anspruch 7 oder ein Polymer (B) gemäß Anspruch 8 oder eine Kombination aus zwei oder mehr davon.

10. Verwendung eines wässrigen Gemischs enthaltend das Umsetzungsprodukt (A) oder das Polymer B oder eine Kombination aus zwei oder mehr davon als Dispersion.

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/10015

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|---|------------------|-------------------------|--|------------------|
| WO 9713792 | A | 17-04-1997 | AU 7079896 A | | 30-04-1997 |
| | | | BR 9611112 A | | 13-07-1999 |
| | | | CN 1198749 A | | 11-11-1998 |
| | | | EP 0853634 A | | 22-07-1998 |
| | | | JP 11513429 T | | 16-11-1999 |
| | | | PL 326029 A | | 17-08-1998 |
| WO 9322351 | A | 11-11-1993 | US 5264530 A | | 23-11-1993 |
| | | | AU 673173 B | | 31-10-1996 |
| | | | AU 4230993 A | | 29-11-1993 |
| | | | AU 4231093 A | | 29-11-1993 |
| | | | BR 9306411 A | | 15-09-1998 |
| | | | BR 9306420 A | | 15-09-1998 |
| | | | CA 2134868 A | | 11-11-1993 |
| | | | CA 2134870 A | | 11-11-1993 |
| | | | EP 0638097 A | | 15-02-1995 |
| | | | IL 105457 A | | 18-06-1996 |
| | | | JP 2897846 B | | 31-05-1999 |
| | | | JP 7506392 T | | 13-07-1995 |
| | | | JP 7506393 T | | 13-07-1995 |
| | | | KR 161999 B | | 15-01-1999 |
| | | | NZ 252517 A | | 25-06-1996 |
| | | | NZ 252518 A | | 26-07-1996 |
| | | | WO 9322355 A | | 11-11-1993 |
| | | | US 5371151 A | | 06-12-1994 |
| | | | US 5362826 A | | 08-11-1994 |
| EP 0597747 | A | 18-05-1994 | FR 2697840 A | | 13-05-1994 |
| | | | AT 133940 T | | 15-02-1996 |
| | | | DE 69301524 D | | 21-03-1996 |
| | | | DE 69301524 T | | 19-09-1996 |
| | | | DK 597747 T | | 11-03-1996 |
| | | | ES 2084470 T | | 01-05-1996 |
| | | | FI 934953 A | | 11-05-1994 |
| | | | GR 3019701 T | | 31-07-1996 |
| | | | US 5395903 A | | 07-03-1995 |
| WO 9322355 | A | 11-11-1993 | US 5264530 A | | 23-11-1993 |
| | | | AU 673173 B | | 31-10-1996 |
| | | | AU 4230993 A | | 29-11-1993 |
| | | | AU 4231093 A | | 29-11-1993 |
| | | | BR 9306411 A | | 15-09-1998 |
| | | | BR 9306420 A | | 15-09-1998 |
| | | | CA 2134868 A | | 11-11-1993 |
| | | | CA 2134870 A | | 11-11-1993 |
| | | | EP 0638097 A | | 15-02-1995 |
| | | | IL 105457 A | | 18-06-1996 |
| | | | JP 2897846 B | | 31-05-1999 |
| | | | JP 7506392 T | | 13-07-1995 |
| | | | JP 7506393 T | | 13-07-1995 |
| | | | KR 161999 B | | 15-01-1999 |
| | | | NZ 252517 A | | 25-06-1996 |
| | | | NZ 252518 A | | 26-07-1996 |
| | | | WO 9322351 A | | 11-11-1993 |
| | | | US 5371151 A | | 06-12-1994 |
| | | | US 5362826 A | | 08-11-1994 |
| | | | IL 105650 A | | 16-10-1996 |
| | | | MX 9302988 A | | 01-12-1993 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/10015

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08F2/38 C08F220/18 C08F220/10 C08F293/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C08F C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|--|---|--|
| X | WO 97 13792 A (COMMW SCIENT IND RES ORG ;DU PONT (US); RIZZARDO ENZIO (AU); THANG) 17 April 1997 (1997-04-17) * page 11, line 12-25 combination (Ij); example 7,9; page 3, line 5-page 6, line 1; page 21, line 4; page 1, line 17-26; page 7, line 5-30 * page 8, line 9 -page 12, line 25; table 9 | 1,2,4-10 |
| X | WO 93 22351 A (DU PONT) 11 November 1993 (1993-11-11) cited in the application * page 3, line 12-33; page 5 line 23-30; page 27, line 6; page 4, line 26-31; page 12, line 21-page 13, line 24; page 9, line 16-page 11, line 2; page 8, line 8-9* | 1,2,4,5, 7,9,10 |
| Y | — — | 6,8 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. | | <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

• Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

Date of mailing of the International search report

6 March 2000

16/03/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentdienst 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hammond, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/10015

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| X | EP 0 597 747 A (RHONE POULENC CHIMIE) 18 May 1994 (1994-05-18) | 1,4,7,9, 10 |
| Y | * page 1, line 41-56; page 3, line 24-33; page 4, line 6-11; page 4, line 29-32 * | 6,8 |
| X | WO 93 22355 A (DU PONT) 11 November 1993 (1993-11-11) cited in the application * page 5, line 30-page 6, line 4 ; page 4, line 34-page 5, line 15; page 3, line 20-page 4, line 5; page 12, line 27-page 13, line 30; page 10, line 27-page 11, line 6; page 8, line 14 * page 32, line 6 | 1,2,4,5, 7,9,10 |
| Y | WO 96 15157 A (DU PONT ;COMMW SCIENT IND RES ORG (AU); MOAD GRAEME (AU); MOAD CAT) 23 May 1996 (1996-05-23) * page 1, line 29-page 4, line 10; example 1-9 * page 8, line 13-15; claims 1-10 | 6,8 |
| Y | EP 0 218 436 A (DU PONT) 15 April 1987 (1987-04-15) * claims 1-5; page 6, line 8 * | 6,8 |
| X | WO 91 06535 A (COMMW SCIENT IND RES ORG) 16 May 1991 (1991-05-16) * page 7, line 35-40 combination (Ie) ; page 2, line 11-page 3, line 7; page 4, line 16-18; page 8, line 4 * | 1,4,7,9, 10 |
| X | US 5 385 996 A (RIZZARDO EZIO ET AL) 31 January 1995 (1995-01-31) * example 47; column 3, line 18- column 5, line 30; column 5, line 45-54; column 1, line 40-62 * | 1,2,4-10 |
| X | WO 95 12568 A (COMMW SCIENT IND RES ORG ;RIZZARDO EZIO (AU); THANG SAN HOA (AU);) 11 May 1995 (1995-05-11) * : page 2, line 3-14; page 2, line 23-27; page 11, line 1-17; page 11, line 29-30 * | 1,4,7,9, 10 |
| A | EP 0 732 359 A (BASF AG) 18 September 1996 (1996-09-18) abstract | 3 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No

PCT/EP 99/10015

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|---|--|--|
| WO 9322355 A | | US 5773534 A | | 30-06-1998 |
| WO 9615157 A | 23-05-1996 | AU 4103596 A BR 9510336 A CA 2205030 A EP 0791016 A JP 10508885 T | | 06-06-1996 02-06-1998 23-05-1996 27-08-1997 02-09-1998 |
| EP 0218436 A | 15-04-1987 | US 4656226 A AT 69057 T AU 584848 B AU 6325986 A BR 8604644 A CA 1247272 A DE 3682251 A DK 463086 A ES 2002014 A HK 28192 A JP 1958714 C JP 6092473 B JP 62081459 A KR 9508518 B MX 164882 B NO 863873 A,B, SG 101791 G ZA 8607454 A | | 07-04-1987 15-11-1991 01-06-1989 02-04-1987 09-06-1987 20-12-1988 05-12-1991 31-03-1987 01-07-1988 24-04-1992 10-08-1995 16-11-1994 14-04-1987 31-07-1995 29-09-1992 31-03-1987 17-01-1992 25-05-1988 |
| WO 9106535 A | 16-05-1991 | AT 154343 T AU 6616990 A DE 69030925 D DE 69030925 T EP 0500575 A US 5698648 A | | 15-06-1997 31-05-1991 17-07-1997 29-01-1998 02-09-1992 16-12-1997 |
| US 5385996 A | 31-01-1995 | US 5874511 A US 5932675 A AT 129719 T AU 605534 B AU 8339687 A WO 8804304 A DE 3751581 D DE 3751581 T EP 0333758 A JP 2501486 T JP 2780716 B | | 23-02-1999 03-08-1999 15-11-1995 17-01-1991 30-06-1988 16-06-1988 07-12-1995 13-06-1996 27-09-1989 24-05-1990 30-07-1998 |
| WO 9512568 A | 11-05-1995 | AU 688403 B AU 8054494 A BR 9408154 A CA 2175655 A CN 1138320 A EP 0729449 A JP 9510181 T NZ 275060 A US 5977278 A US 5773543 A ZA 9408673 A | | 12-03-1998 23-05-1995 05-08-1997 11-05-1995 18-12-1996 04-09-1996 14-10-1997 24-06-1997 02-11-1999 30-06-1998 04-07-1995 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/10015

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------------|--------------------------|
| EP 0732359 A | 18-09-1996 | DE 19508935 A JP 8311279 A | 19-09-1996 26-11-1996 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/10015

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGS-GEGENSTANDES
IPK 7 C08F2/38 C08F220/18 C08F220/10 C08F293/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGEGEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | <p>WO 97 13792 A (COMMW SCIENT IND RES ORG ;DU PONT (US); RIZZARDO ENZIO (AU); THANG) 17. April 1997 (1997-04-17) * Seite 11, Zeile 20-25 Verbindung (Ij) ; Beispiele 7, 9 ; Seite 3, Zeile 5 - Seite 6, Zeile 1 ; Seite 21, Zeile 4 ; Seite 1, Zeile 17-26 ; Seite 7, Zeile 5-30 * Seite 8, Zeile 9 -Seite 12, Zeile 25; Tabelle 9 --- -/-</p> | 1,2,4-10 |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

6. März 2000

16/03/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Hammond, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte. Anzeige Altenzeichen

PCT/EP 99/10015

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGEBEHRENE UNTERLAGEN

| Kategorie ^a | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der In Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------------------|---|--------------------|
| X | WO 93 22351 A (DU PONT) 11. November 1993 (1993-11-11) in der Anmeldung erwähnt * Seite 3, Zeile 12-33 ; Seite 5, Zeile 23-30 ; Seite 27, Zeile 6 ; Seite 4, Zeile 26-31 ; Seite 12, Zeile 21 – Seite 13, Zeile 24 ; Seite 9, Zeile 16 – Seite 11, Zeile 2 ; Seite 8, Zeile 8-9 * | 1,2,4,5, 7,9,10 |
| Y | * Seite 3, Zeile 12-33 ; Seite 5, Zeile 23-30 ; Seite 27, Zeile 6 ; Seite 4, Zeile 26-31 ; Seite 12, Zeile 21 – Seite 13, Zeile 24 ; Seite 9, Zeile 16 – Seite 11, Zeile 2 ; Seite 8, Zeile 8-9 * | 6,8 |
| X | EP 0 597 747 A (RHONE POULENC CHIMIE) 18. Mai 1994 (1994-05-18) | 1,4,7,9, 10 |
| Y | * Seite 1, Zeile 41-56 ; Seite 3, Zeile 24-33 ; Seite 4, Zeile 6-11 ; Seite 4, Zeile 29-32 * | 6,8 |
| X | WO 93 22355 A (DU PONT) 11. November 1993 (1993-11-11) in der Anmeldung erwähnt * Seite 5, Zeile 30-Seite 6, Zeile 4 ; Seite 4, Zeile 34-Seite 5, Zeile 15 ; Seite 3, Zeile 20-Seite 4, Zeile 5 ; Seite 12, Zeile 27-Seite 13, Zeile 30 ; Seite 10, Zeile 27-Seite 11, Zeile 6 ; Seite 8, Zeile 14* Seite 32, Zeile 6 | 1,2,4,5, 7,9,10 |
| Y | WO 96 15157 A (DU PONT ; COMMW SCIENT IND RES ORG (AU); MOAD GRAEME (AU); MOAD CAT) 23. Mai 1996 (1996-05-23) * Seite 1, Zeile 29 – Seite 4, Zeile 10 ; Beispiele 1-9 * Seite 8, Zeile 13-15; Ansprüche 1-10 | 6,8 |
| Y | EP 0 218 436 A (DU PONT) 15. April 1987 (1987-04-15) * Ansprüche 1-5 ; Seite 6, Zeile 8 * | 6,8 |
| X | WO 91 06535 A (COMMW SCIENT IND RES ORG) 16. Mai 1991 (1991-05-16) * Seite 7, Zeile 35-40 Verbindung (Ie) ; Seite 2, Zeile 11 – Seite 3, Zeile 7 ; Seite 4, Zeile 16-18 ; Seite 8, Zeile 4 * | 1,4,7,9, 10 |
| X | US 5 385 996 A (RIZZARDO EZIO ET AL) 31. Januar 1995 (1995-01-31) * Beispiel 47 ; Spalte 3, Zeile 18 – Spalte 5, Zeile 30 ; Spalte 5, Zeile 45-54 ; Spalte 1, Zeile 40-62 * | 1,2,4-10 |
| | | -/- |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter: ~~analoges Aktenzeichen~~

PCT/EP 99/10015

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | WO 95 12568 A (COMM SCIENT IND RES ORG ; RIZZARDO EZIO (AU); THANG SAN HOA (AU);) 11. Mai 1995 (1995-05-11) * Site 2, Zeile 3-14 ; Seite 2, Zeile 23-27 ; Seite 11, Zeile 1-17 ; Seite 11, Zeile 29-30 * --- | 1, 4, 7, 9, 10 |
| A | EP 0 732 359 A (BASF AG) 18. September 1996 (1996-09-18) Zusammenfassung ----- | 3 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interne Aktenzeichen

PCT/EP 99/10015

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|---|----------------------------|--|--|
| WO 9713792 | A | 17-04-1997 | AU 7079896 A BR 9611112 A CN 1198749 A EP 0853634 A JP 11513429 T PL 326029 A | 30-04-1997 13-07-1999 11-11-1998 22-07-1998 16-11-1999 17-08-1998 |
| WO 9322351 | A | 11-11-1993 | US 5264530 A AU 673173 B AU 4230993 A AU 4231093 A BR 9306411 A BR 9306420 A CA 2134868 A CA 2134870 A EP 0638097 A IL 105457 A JP 2897846 B JP 7506392 T JP 7506393 T KR 161999 B NZ 252517 A NZ 252518 A WO 9322355 A US 5371151 A US 5362826 A | 23-11-1993 31-10-1996 29-11-1993 29-11-1993 15-09-1998 15-09-1998 11-11-1993 11-11-1993 15-02-1995 18-06-1996 31-05-1999 13-07-1995 13-07-1995 15-01-1999 25-06-1996 26-07-1996 11-11-1993 06-12-1994 08-11-1994 |
| EP 0597747 | A | 18-05-1994 | FR 2697840 A AT 133940 T DE 69301524 D DE 69301524 T DK 597747 T ES 2084470 T FI 934953 A GR 3019701 T US 5395903 A | 13-05-1994 15-02-1996 21-03-1996 19-09-1996 11-03-1996 01-05-1996 11-05-1994 31-07-1996 07-03-1995 |
| WO 9322355 | A | 11-11-1993 | US 5264530 A AU 673173 B AU 4230993 A AU 4231093 A BR 9306411 A BR 9306420 A CA 2134868 A CA 2134870 A EP 0638097 A IL 105457 A JP 2897846 B JP 7506392 T JP 7506393 T KR 161999 B NZ 252517 A NZ 252518 A WO 9322351 A US 5371151 A US 5362826 A IL 105650 A MX 9302988 A | 23-11-1993 31-10-1996 29-11-1993 29-11-1993 15-09-1998 15-09-1998 11-11-1993 11-11-1993 15-02-1995 18-06-1996 31-05-1999 13-07-1995 13-07-1995 15-01-1999 25-06-1996 26-07-1996 11-11-1993 06-12-1994 08-11-1994 16-10-1996 01-12-1993 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/10015

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|---|----------------------------|--------------------------------|--------------|----------------------------|
| WO 9322355 A | | US | 5773534 A | 30-06-1998 |
| WO 9615157 A | 23-05-1996 | AU | 4103596 A | 06-06-1996 |
| | | BR | 9510336 A | 02-06-1998 |
| | | CA | 2205030 A | 23-05-1996 |
| | | EP | 0791016 A | 27-08-1997 |
| | | JP | 10508885 T | 02-09-1998 |
| EP 0218436 A | 15-04-1987 | US | 4656226 A | 07-04-1987 |
| | | AT | 69057 T | 15-11-1991 |
| | | AU | 584848 B | 01-06-1989 |
| | | AU | 6325986 A | 02-04-1987 |
| | | BR | 8604644 A | 09-06-1987 |
| | | CA | 1247272 A | 20-12-1988 |
| | | DE | 3682251 A | 05-12-1991 |
| | | DK | 463086 A | 31-03-1987 |
| | | ES | 2002014 A | 01-07-1988 |
| | | HK | 28192 A | 24-04-1992 |
| | | JP | 1958714 C | 10-08-1995 |
| | | JP | 6092473 B | 16-11-1994 |
| | | JP | 62081459 A | 14-04-1987 |
| | | KR | 9508518 B | 31-07-1995 |
| | | MX | 164882 B | 29-09-1992 |
| | | NO | 863873 A, B, | 31-03-1987 |
| | | SG | 101791 G | 17-01-1992 |
| | | ZA | 8607454 A | 25-05-1988 |
| WO 9106535 A | 16-05-1991 | AT | 154343 T | 15-06-1997 |
| | | AU | 6616990 A | 31-05-1991 |
| | | DE | 69030925 D | 17-07-1997 |
| | | DE | 69030925 T | 29-01-1998 |
| | | EP | 0500575 A | 02-09-1992 |
| | | US | 5698648 A | 16-12-1997 |
| US 5385996 A | 31-01-1995 | US | 5874511 A | 23-02-1999 |
| | | US | 5932675 A | 03-08-1999 |
| | | AT | 129719 T | 15-11-1995 |
| | | AU | 605534 B | 17-01-1991 |
| | | AU | 8339687 A | 30-06-1988 |
| | | WO | 8804304 A | 16-06-1988 |
| | | DE | 3751581 D | 07-12-1995 |
| | | DE | 3751581 T | 13-06-1996 |
| | | EP | 0333758 A | 27-09-1989 |
| | | JP | 2501486 T | 24-05-1990 |
| | | JP | 2780716 B | 30-07-1998 |
| WO 9512568 A | 11-05-1995 | AU | 688403 B | 12-03-1998 |
| | | AU | 8054494 A | 23-05-1995 |
| | | BR | 9408154 A | 05-08-1997 |
| | | CA | 2175655 A | 11-05-1995 |
| | | CN | 1138320 A | 18-12-1996 |
| | | EP | 0729449 A | 04-09-1996 |
| | | JP | 9510181 T | 14-10-1997 |
| | | NZ | 275060 A | 24-06-1997 |
| | | US | 5977278 A | 02-11-1999 |
| | | US | 5773543 A | 30-06-1998 |
| | | ZA | 9408673 A | 04-07-1995 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/10015

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0732359 A | 18-09-1996 | DE 19508935 A JP 8311279 A | 19-09-1996 26-11-1996 |